

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-517489

(P2004-517489A)

(43) 公表日 平成16年6月10日 (2004.6.10)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

H01L 29/06

B82B 3/00

H01L 29/786

F I

H01L 29/06

B82B 3/00

H01L 29/78

G01N

ZNM

G18B

テーマコード (参考)

5F110

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願2002-554893 (P2002-554893)  
 (86) (22) 出願日 平成13年12月21日 (2001.12.21)  
 (85) 翻訳文提出日 平成15年6月30日 (2003.6.30)  
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2001/005715  
 (87) 国際公開番号 W02002/054505  
 (87) 国際公開日 平成14年7月11日 (2002.7.11)  
 (31) 優先権主張番号 09/753,845  
 (32) 優先日 平成13年1月3日 (2001.1.3)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390009531  
 インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション  
 INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION  
 アメリカ合衆国10504 ニューヨーク州 アーモンク ニュー オーチャードロード  
 (74) 代理人 100086243  
 弁理士 坂口 博  
 (74) 代理人 100091568  
 弁理士 市位 嘉宏  
 (74) 代理人 100108501  
 弁理士 上野 剛史

最終頁に続く

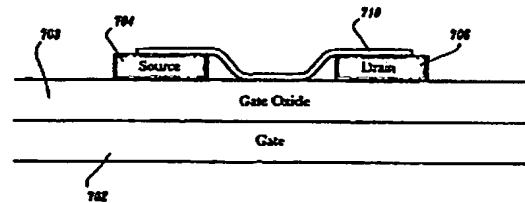
(54) 【発明の名称】 ナノストラクチャの電気誘発性破壊のためのシステムおよび方法

## (57) 【要約】

【課題】 ナノストラクチャの電気誘発性破壊のためのシステムおよび方法を提供すること。

【解決手段】 デバイスを形成する方法を提供する。この方法では、ソース電極、ドレイン電極およびゲート電極を含む絶縁基板を用意する。この方法ではさらに、基板と接触した金属性および半導電性コンポーネント・ナノチューブを含むカーボン・ナノチューブ束を形成する。この方法ではさらに、ゲート電極に電圧を印加して、半導電性コンポーネント・ナノチューブのキャリアを枯渇させ、ナノチューブを通してソース電極からドレイン電極に電流を流し、少なくとも1つの金属性コンポーネント・ナノチューブを破壊して、電界効果トランジスタを形成する。カーボン・ナノチューブ束は、多壁ナノチューブまたは単壁ナノチューブ・ロープとすることができる。

【選択図】 図16



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

基板を用意する段階と、  
前記基板と接触した複数のナノチューブを形成する段階と、  
電流を使用してナノチューブを選択的に破壊する段階  
を含むデバイス形成方法。

**【請求項 2】**

基板が、絶縁基板である、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

半導電性ナノチューブの複数のキャリアを枯渇させる段階をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。 10

**【請求項 4】**

半導電性ナノチューブの複数のキャリアを枯渇させる前記段階がさらに、前記基板上のゲート電極に電圧を印加する段階を含む、請求項 3 に記載の方法。

**【請求項 5】**

前記電流を、前記ナノチューブを通してソース電極からドレイン電極に流す段階をさらに含む、請求項 4 に記載の方法。

**【請求項 6】**

前記複数のナノチューブが、金属性および半導電性ナノチューブを含む単壁ナノチューブ・ロープ、または多壁ナノチューブである、請求項 1 に記載の方法。 20

**【請求項 7】**

選択的に破壊する前記段階が、外側の金属性ナノチューブを破壊する段階、または、少なくとも 1 本の金属性ナノチューブを破壊する段階、もしくは複数の迷走ナノチューブを破壊する段階を含む、請求項 6 に記載の方法。

**【請求項 8】**

ナノチューブが、炭素ナノチューブである、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 9】**

ナノチューブの少なくとも 1 つの特性を変更する方法であって、  
ナノチューブの混合物を用意する段階と、  
前記混合物に電流を流して、前記ナノチューブ混合物の選択的破壊を誘発させる段階  
を含む方法。 30

**【請求項 10】**

半導電性ナノチューブから複数のキャリアを除去する段階をさらに含む、請求項 9 に記載の方法。

**【請求項 11】**

前記電流が、金属性ナノチューブを選択的に破壊する、請求項 10 に記載の方法。

**【請求項 12】**

ソース電極、ドレイン電極およびゲート電極を含む絶縁基板を用意する段階と、  
前記基板と接触した金属性および半導電性コンポーネント・ナノチューブを含む複数のカーボン・ナノチューブ束を、被覆率約 1 パーセントの密度で提供する段階と、  
前記ゲート電極に電圧を印加して、前記半導電性コンポーネント・ナノチューブの複数のキャリアを枯渇させる段階と、  
前記ナノチューブを通してソース電極からドレイン電極に電流を流す段階と、  
少なくとも 1 つの金属性コンポーネント・ナノチューブを破壊して、電界効果トランジスタを形成する段階  
を含むデバイス形成方法。 40

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明はナノストラクチャに関し、詳細には、ナノストラクチャの電気誘発性破壊のため 50

のシステムおよび方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

分子ナノエレクトロニクス分野では、ナノチューブ、特に直径数オングストロームのグラファイトの中空円筒を含むカーボン・ナノチューブほど有望な材料は少ない。その電気特性に応じてナノチューブを、ダイオード、トランジスタなどの小型電子デバイスとすることができる。ナノチューブは独特のサイズ、形状および物理性を有する。カーボン・ナノチューブの構造は、六方格子の炭素を巻いて円筒形にしたものに似ている。

【0003】

低温で興味深い量子的な振舞いを示す他に、カーボン・ナノチューブは少なくとも2つの重要な特性を示す。ナノチューブは、そのキラリティ（すなわち配座幾何形状）に応じて金属性または半導電性となりうる。金属性ナノチューブは、一定の抵抗率で極めて大きな電流密度を運ぶことができる。半導電性ナノチューブは、電界効果トランジスタ（FET）としてオン／オフを電氣的に切り替えることができる。この2つのタイプを、共有結合的に接合する（電子を共有する）ことができる。これらの特性は、ナノメートル・サイズの半導体回路を製作するのにナノチューブが優れた材料であることを示している。

【0004】

ナノチューブを研究する現行の方法は、金属性および半導電性ナノチューブのランダム形成に依存する。特定の特性を有するナノチューブを高い信頼性で製造する方法は知られておらず、トランジスタ、ダイオードなどのような接合的な振舞いを示すナノチューブを製造する方法はなお知られていない。また、選択的合成またはポスト合成によってナノチューブを分離する方法で、それなりの成功を収めた方法も知られていない。これまでナノチューブは、金属性ナノチューブと半導電性ナノチューブから成る混合物から個別に分離するか、または研究対象の電極上にランダムに配置するかしなければならなかった。しかし、このような方法に注目すべき整合性はない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

このような制御の欠如が、束になりやすいナノチューブの傾向と相まって、ナノチューブの物理的研究の妨げとなっており、ナノチューブ・ベースのエレクトロニクス技術を含むナノチューブ開発の主要な障害であると見られている。したがって、所望の特性を有するナノチューブを製造するシステムおよび方法が求められている。

【0006】

【課題を解決するための手段】

従って、本発明は、基板を用意する段階と、基板と接触した複数のナノチューブを形成する段階と、電流を使用してナノチューブを選択的に破壊する段階を含むデバイス形成方法を提供する。この方法はさらに、半導電性ナノチューブのキャリアを枯渇させる段階を含むことが好ましい。

【0007】

半導電性ナノチューブの複数のキャリアを枯渇させる段階はさらに、基板上のゲート電極に電圧を印加する段階を含むことが好ましい。この方法は、ナノチューブを通してソース電極からドレイン電極に電流を流す段階を含むことが好ましい。

【0008】

複数のナノチューブは、金属性および半導電性ナノチューブを含む多壁ナノチューブであることが好ましい。この方法の選択的に破壊する段階は、外側の金属性ナノチューブを破壊する段階を含むことが好ましい。

【0009】

複数のナノチューブは、金属性および半導電性ナノチューブを含む単壁ナノチューブ・ロープであり、破壊する段階が、少なくとも1つの金属性のナノチューブを破壊する段階を含むことが好ましい。

【0010】

ナノチューブは、単層と被覆率 1 / 10 パーセントの間の密度で提供されることが好ましい。

【0011】

基板は絶縁体であって、金属パッド・アレイを含むことが好ましい。

【0012】

基板はシリカ・ベースの基板であって、金属パッド・アレイを含むことが好ましい。

【0013】

それぞれのパッドは、ソース電極、ドレイン電極およびゲート電極のうちの 1 つを含むことが好ましい。

【0014】

基板を用意する段階は、リソグラフィを使用してパッド・アレイを形成することによって実施され、それぞれのパッドは絶縁基板上に対応する電極を含むことが好ましい。

【0015】

ナノチューブはカーボン・ナノチューブであることが好ましい。

【0016】

この方法はさらに、複数の迷走ナノチューブを破壊する段階を含むことが好ましい。

【0017】

別の態様によれば、本発明は、ナノチューブの少なくとも 1 つの特性を変更する方法であって、ナノチューブの混合物を用意する段階と、混合物に電流を流して、ナノチューブ混合物の選択的破壊を誘発させる段階とを含む方法を提供する。この方法はさらに、半導電性ナノチューブからキャリアを除去する段階を含むことが好ましい。

【0018】

電流は、金属性ナノチューブを選択的に破壊することが好ましい。混合物に適用される電力は約 500  $\mu$ W であることが好ましい。

【0019】

ナノチューブは、多壁ナノチューブおよび単壁ナノチューブ・ロープのうちの 1 つであることが好ましい。

【0020】

特性は、直径、密度およびコンダクタンスのうちの 1 つであることが好ましい。

【0021】

混合物は、金属性および半導電性ナノチューブを含むことが好ましい。

【0022】

電流密度は 10<sup>9</sup> A/cm<sup>2</sup> よりも大きいことが好ましい。

【0023】

別の態様によれば、本発明は、ソース電極、ドレイン電極およびゲート電極を含む絶縁基板を用意し、基板と接触した金属性および半導電性のコンポーネント・ナノチューブを含むカーボン・ナノチューブ束を形成し、ナノチューブは、被覆率約 1 パーセントの密度で提供され、本発明はさらに、ゲート電極に電圧を印加して半導電性コンポーネント・ナノチューブのキャリアを枯渇させ、ナノチューブを通してソース電極からドレイン電極に電流を流し、少なくとも 1 つの金属性コンポーネント・ナノチューブを破壊して、電界効果トランジスタを形成するデバイス形成方法を提供する。

【0024】

カーボン・ナノチューブ束は、多壁ナノチューブまたは単壁ナノチューブ・ロープとすることができることが好ましい。

【0025】

次に、本発明の好ましい実施形態を添付図面を参照して詳細に説明する。

【0026】

【発明の実施の形態】

本発明によれば、多壁ナノチューブ (MWNT) あるいは単壁ナノチューブ (SWNT) ロープまたは束を永久に変性する方法が提供される。ナノチューブは、そのキラリティ (

10

20

30

40

50

すなわち立体配座)に応じ、金属性または半導電性となりうる。MWNTおよびSWNTには両方の種類が見られる。本発明に基づく方法は、電流誘発性の電気破壊を使用して、特定の特性を有する個々のナノチューブを除去する。この方法は、コンポーネント・ナノチューブの割合を変更することによって複合ナノチューブの特性を調整することができる。炭素ベースのナノチューブを使用して本発明を説明するが、本明細書で例示する方法は、特定の表面に電流を選択的に適用することができる任意の分子構造に適用可能であることに留意されたい。例えば本発明を、窒化ホウ素(BN)および金属ジカルコニド(MX<sub>2</sub>)ベースのナノストラクチャで使用することができる。

#### 【0027】

カーボン・ナノチューブは、 $10^9 \text{ A/cm}^2$ を超える電流密度に耐えることができる。これは1つには、炭素-炭素結合の強さによる(例えば、1つのC-C結合の結合強度は約347 kJ/モルである)。最終的にはしかし、十分に大きな電流でナノチューブは破壊される。例えばMWNTでは、空気中での破壊があるしきい値電力、例えば約500  $\mu\text{W}$ で起こり、これよりも大きな電力では、最も外側のカーボン・シェルの急速な酸化が始まる。電力は、電流に電位差(すなわち電圧)をかけたものに等しい。欠陥のないグラファイトの熱誘発性酸化は極めて高い温度、例えば $>2000^\circ\text{C}$ でしか進まないもので、本発明に基づく破壊開始の主たる要因は電流誘発性の欠陥生成であり、自己加熱が第2の効果である。

#### 【0028】

図1を参照する。ナノチューブ102は、炭素または他の分子の六方格子を含む。炭素の場合には、互いに共有結合した6個の炭素を含む環104が構築される。図2に個々の炭素環を示す。それぞれの交点106が個々の炭素原子を示し、結合が107で示されている。代替構造の1つが窒化ホウ素環であり、その一形態を図3に示す。窒化ホウ素環は、3つの窒素原子、例えば108と交互に結合した3つのホウ素原子、例えば110を含むことができる。

#### 【0029】

電流誘発性の欠陥形成を利用することによって、本発明に基づく方法は、電流が流れているナノチューブを選択的に破壊する。並行するナノチューブがほとんどまたは全く電流を流さない場合には、並行するこれらのナノチューブに影響は及ばない。例えば、図4に示すMWNTでは最も外側のシェル102が選択的に破壊される。これはこのシェルが、外部電極(例えばソースおよびドレイン)と直接に接触しているためである。この電流分布は、電流誘発性酸化の間、電流をほとんどまたは全く流さない最も内側のシェル群を保護し、これらが後に残る。図5に示すSWNTロープでは、個々のナノチューブ(例えば102)が平行に配置される。SWNTロープの個々のナノチューブは外部電極と同時に良好な接触を形成することができるので、SWNTロープを通る電流の分布はMWNTを通る電流の分布よりも均一である。

#### 【0030】

一般に、あるSWNTよりも他のSWNTのほうを電流が好んで流れる理由はないが、本発明の一実施形態によれば、静電的に結合されたゲート電極によって、コンポーネント半導電性ナノチューブのキャリアを選択的に枯渇させることができる。言い換えると、ソース電極とドレイン電極の間にかかるSWNTまたはMWNTでは、対応するゲート電極に電圧を印加することによって、コンポーネント半導電性ナノチューブからキャリアを枯渇させることができる。枯渇後は、半導電性ナノチューブは損傷から保護され、ソース電極によってSWNTまたはMWNTに適用した高電流密度を使用して、コンポーネント金属性ナノチューブの酸化を開始させることができる。したがってこれらの方法では、SWNTロープの半導電性ナノチューブ、ならびにMWNTの外側半導電性シェルを保護することができる。

#### 【0031】

これらの複合導体からのカーボン・ナノチューブの除去は、電気的な方法と顕微鏡法の両方で観察することができる。電気的には、1本のカーボン・ナノチューブが破壊されると

、一般に数ミリ秒で完了する部分的なコンダクタンスの低下が起きる。十分に高いバイアスでストレスを加えると、カーボン・シェルが次々と破壊されるので、独立した複数の低下が起こる。この破壊で使用する電子回路は破壊されるナノチューブの数を制御することができる。電流の低下、例えば約  $19 \mu\text{A}$  の電流低下をセンスすると、この電子回路は、破壊プロセスを中断させ、これによって示される特性を制御することができる。

#### 【0032】

図6を参照すると、一定電圧ストレス下でのMWNTの部分電気破壊は、8層から成るMWNTの個々の層の損失に対応する一連の離散的ステップで進行している。これらの結果は、電力約  $450 \mu\text{W}$ 、電位差約2ボルトで得られたものである。図6ではさらに、1シェルあたり電流約  $19 \mu\text{A}$  の規則的な破壊が見られる。部分的に破壊されたMWNTの半径の低減は、シェル間の間隔 ( $0.34 \text{ nm}$ ) に完了した破壊ステップ数を掛けたものに等しい。同様の細線化をSWNT束で達成することができ、金属性SWNTが選択的に破壊され、半導電性SWNTだけが残る。

#### 【0033】

比較的小さな電界および電流が個々の分子に影響するので、外部ストレスに対するナノチューブの感度がこの破壊を支援する。例えば、直径  $1 \text{ nm}$  の半導電性ナノチューブの電気キャリアを、数百ナノメートル離れたゲート電極によって静電的に枯渇させることができる。電流密度 (ナノチューブの破壊に影響を及ぼすのに十分な電流密度) は、ナノチューブと周囲のガスとの間の化学反応を開始させる触媒の働きをする。例えば、空気中のカーボン・ナノチューブではこの反応を以下のように書くことができる： $\text{C (ナノチューブ)} + \text{O}_2 \text{ (ガス)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (ガス)}$ 。

#### 【0034】

本発明はさらに、電流によって支援された非破壊性の反応によって特定のナノチューブを化学的に変性させることができる他の環境を企図する。その結果得られるデバイスは、電氣的スイッチングと化学的感度の両方を取り込むことができよう。例えば、さまざまなガスに対するナノチューブの感度を使用して、ナノセンサ (ナノチューブ) の導電率の変化が特定のガスの存在を知らせる化学的ナノセンサの文脈でこの化学的変性を使用することができる。

#### 【0035】

ナノチューブの制御された破壊によって、(金属性および半導電性SWNTを含む) SWNTの混合物から半導電性SWNTを分離すること、およびナノチューブ・ベースの電界効果トランジスタ (FET) を製造することができる。また、本明細書に開示した方法を使用して、トランジスタ (例えばFET)、ダイオードおよび抵抗器を、ナノチューブの特性および基板の設計に応じて製造することができることに留意されたい。

#### 【0036】

基本的には、このプロセスによって、MWNTおよびSWNTロープの複雑な電子構造および輸送特性の研究が容易になる。個々のコンダクタンス・ステップのところでストレス (電流) を取り除くことによって、それぞれの構成導体 (ナノチューブ) の損失後に、これらの複合ナノワイヤの特性を再評価することができる。この特性評価は例えば、破壊プロセスのある段階から他の段階へのMWNTまたはSWNTロープのコンダクタンス特性を指す。複数の相補的な輸送測定によって例えば、MWNTの内側のシェルへより深く調べることができ、それぞれのシェルを通した輸送の特性評価ならびに直接の比較が可能になる。

#### 【0037】

MWNTでは、金属性シェルと半導電性シェルがランダムに交互に起こると推定される。このことは、制御された破壊を使用し、続いて、MWNTの最も外側のシェルを調べる低バイアスまたは低温測定を実施することによって、直接に試験することができる。SWNTに関する先の測定に従って、ゲート電圧  $V_g$  に対するコンダクタンス  $G$  を、 $10 \text{ mV}$  という比較的小さなソースドレイン・バイアスを使用して測定することによって、半導電性シェルと金属性シェルを区別することができる。金属性シェルは、 $V_g$  から独立した

、またはほぼ独立したGを特徴とし、一方、半導電性シェルは、ゲートによってキャリアを静電的に枯渇させることができる。

#### 【0038】

図7を参照する。それぞれの破壊事象時にストレスを停止させることによって、それぞれ構成シェルの損失の後にMWNTの特性を評価することができる。図7に、それぞれの破壊段階での最も外側のシェルの荷電特性に起因する、半導体的振舞い（例えば402および406）と金属的振舞い（例えば404）との間の低バイアス・コンダクタンス（ $G(V_g)$ ）の交替を示す。図8では、最後の金属性シェル（ $n-9$ ）を除去したときに、残りの半導電性シェルを完全に枯渇させて、ゼロ・コンダクタンスの領域を得ることができる。コンダクタンスおよび価電子バンド端に対応する矢印で指示した $G(V_g)$ のピークをとると、異なるシェルのバンド・ギャップを、定数または比例関係として決定することができる。この相対的な幅は、図9に示すように、予想される直径依存性に基づく計算結果と一致する。この計算は、チューブの最初の直径と隣接するシェル間の間隔 $0.34\text{ nm}$ だけをパラメータとする。

#### 【0039】

図7は、MWNTのさまざまな異なる層に対する室温での $G(V_g)$ を示す。MWNTは当初、 $9.5\text{ nm}$ の直径、 $n$ 層のシェルおよび金属性の $G(V_g)$ を有する。図7には、3つのシェルを除去した後に観察された $G(V_g)$  402の強い変調が示されている。第4の層を除去すると金属性の $G(V_g)$  404となり、第6のシェルを除去すると半導電性の別の $G(V_g)$  406となる。この変動は、除去しているカーボン・シェルの特性の交替性をあらわすものであると解釈される。

#### 【0040】

特定の半導電性シェルに対してGがゼロまで下がらないのは、導電を続ける内側の金属性シェルの寄与による。シェル $n-3$ および $n-4$ がこのことを証明している。シェル $n-3$ の $G(V_g)$ 曲線の空乏化の最小値はその下のシェル $n-4$  408のコンダクタンスと一致している。この場合、外側の半導電性シェル $n-3$ はゲートによって完全に空乏化するが、測定されたコンダクタンスはその下の金属性シェルを通した漏れを含んでいる。追加の測定によれば、この漏れは低温で凍結され、この低バイアス限界値は、シェル間の結合が熱によって活性化されることを示している。MWNTおよびSWNTロープの漸進的な細線化は、例えば原子力および走査電子顕微鏡法を使用して解像することができ、破壊ステップ数と見かけの直径の変化とは線形対応する。

#### 【0041】

10番目のカーボン・シェルを除去すると、MWNTは、キャリアの完全な枯渇に起因するゼロ・コンダクタンスの領域を室温であっても有する完璧なイントリンシック電界効果トランジスタ(FET)のように振る舞い始める（例えば図8）。同様の特性が、個々の半導電性SWNTでも見られる。ただし、使用したSWNTは強いp型であり、対称 $G(V_g)$ 特性を示さなかった。MWNTの完全な空乏化は、金属性シェルが残っていないことを指示し、この振舞いは、14番目のカーボン・シェルを除去するまで続き、この時点でMWNT回路はオープンした。ほぼ $0.34\text{ nm}$ である既知のシェル間の間隔を基にすれば、この直径のMWNTのシェル数はせいぜい14であり、これはシェルごとの計数と一致する。

#### 【0042】

図8は、最後の半導電性シェルを除去したときのゼロ・コンダクタンス領域の漸進的な増大を示す。この領域の幅は、半導体のバンド・ギャップ（結合を破壊するのに必要なエネルギー）に比例し、このギャップの上および下での導通はそれぞれ、電子およびホール様キャリアに起因する。高電圧パルスを使用してシェルを破壊するため、捕獲された電荷のある再配列がその下の $\text{SiO}_2$ 基板で起こる。シェル間の比較を単純にするため、図8に示した曲線はその中心を $V_g=0$ の近くにした。半導電性カーボン・ナノチューブの特徴は、バンド・ギャップ・エネルギーが直径に反比例することであり、そのため、小さなカーボン・シェルほど大きなバンド・ギャップを示し、バンド・ギャップの幅が材料のタイ

ブ（導体、半導体、絶縁体）を決定する。MWNTの初期直径とシェル間の間隔だけを使用して、最も内側のシェル群の予想されるバンド・ギャップ間の比を計算することができる。図9に示すように、これらの比は、コンダクタンス・ギャップの両側のコンダクタンス・ピークによって定義される図9に示した実験に基づく比と一致する。

#### 【0043】

次に図10を参照する。個々のシェルの損失の後にMWNTの特性を再評価することによって、I-Vに対するそれぞれのシェルの寄与を決定することができる。均一な間隔の一連のI-Vに基づいて、それぞれのシェルは同じ電流で飽和し、全てのシェルは、中および高バイアスでの導通に寄与する。破線は、得られなかったI-Vの位置を指示する。選択したI-Vの半対数プロットは、最も内側のシェル群ではこれらと外部電極の間の有効なバリアのため、I-Vが指数関数的になる傾向を指示している。最も外側のシェルを除く全てのシェルでおそらく同様のバリアがその役割を果たし、いくつかのMWNTで観察された非線形性を説明する。

#### 【0044】

図10に、 $n$ 、 $n-1$ 、 $n-2$ などのシェルを有するMWNTの特性を単一のシェルだけが残るまで効果的に再評価する一連の高バイアス電圧電流特性（I-V）を示す。破壊性の酸化を抑えるため高バイアスI-Vは、高真空、例えば<1ミリバールの真空または不活性環境で得なければならない。単一のカーボン・シェルの制御可能に除去するため、それぞれの曲線間で、MWNTを空気にさらした。それぞれのナノチューブへの接触抵抗（ $R_c$ ）を監視するため、4プローブ測定と2プローブ測定を定期的に比較した。ここに示したデータは、この一連の測定を通じて、数キロオームの定数 $R_c$ を示しているサンプルに対するものである。高い $R_c$ を有するサンプルは、本明細書で説明したシェルごとの機構に反して、接触のところで破壊する傾向がある。それぞれのI-Vはバイアスの増大につれて、個々のSWNTで観察されるものと同様の電流飽和を示すが、電流ははるかに大きい。MWNTからのそれぞれのシェルの除去は、図6と一致した約 $20\mu A$ の固定量だけ、この飽和レベルを低下させるように見える。この段階的減少は高バイアスを示し、全てのMWNTシェルが輸送および飽和に等しく寄与することを明らかに指す。

#### 【0045】

電流飽和値の低下の他に、図10の一連のI-Vは、シェルを除去したときの非線形性の増大を示す。選択したI-Vの半対数プロットは、線形I-Vから $I = A \exp(V/V_0)$ 、 $V_0 = 0.50V$ の形態の指数関数特性に向かう傾向を示す。明らかにトンネリング・バリアが、最も内側のシェル群のI-Vを支配している。これはおそらく、これらのシェルが、多くのグラファイト層から成るバリアを通さないと外部電極に結合することができないためである。電極と直接に接触していない中間シェルでは、測定されたI-Vの異常な形状を、ナノチューブの固有の縦のI-V特性と直列の深さに依存したバリアによるものと定性的に理解することができる。この直列バリアは、図10に示した電流飽和に達するのに必要なバイアスの漸進的な増大を説明する。さらに、ここで観察された線形のI-Vから非線形のI-Vへの移行、および文献で豊富に報告されている同様の非線形I-Vは、輸送実験がしばしば、MWNTの電流通過カーボン・シェルと直接には接触せず、むしろ、透過電子顕微鏡法によって一般に観察される部分的または不完全なシェルと接触することを示唆している。

#### 【0046】

図7ないし10は、MWNTシェルの可変性を確認し、これらのシェル間の結合に定量的に言及し、全体コンダクタンスに対する1つのシェルの寄与を分離しようと試みた図である。現在まで、これらの問題に関して理論および実験は割れている。一方でMWNTは、理論的に実際にモデル化するにはあまりに複雑であり、他方、内側のカーボン・シェルの直接に調べることができる実験は知られていない。本明細書で導入した制御された破壊の技法は、これらの複雑な導体の輸送特性に新たな洞察をもたらす可能性を有する。さらに、異なるバンド・ギャップを有する金属と半導体の間でMWNTを選択的に変換されることができ



## 【0047】

MWNTに対して説明した方法をSWNTローブに適用することができる。MWNTおよびSWNTはともに複合ナノチューブであるけれども、SWNTはいくつかの違いを示す。例えば、1本のSWNTローブの複数のSWNTが、潜在的に酸化性の環境と接触する可能性があり、そのため、MWNTで観察されるシェルごとの均一な破壊（例えば図6）とは異なり、多数のカーボン・シェルが同時に破壊される可能性がある。さらに、1本のローブのSWNTは、MWNTのシェルほどには互いを効果的に静電シールドしない。その結果、半導電性SWNTのキャリアを枯渇させることによって、1本のローブに対する破壊で、金属性SWNTだけを破壊することができる（この場合、主にp型のSWNTのキャリアを枯渇させるため $V_g$ はストレスの間、+10Vに保持される）。炭素ベースのSWNTのキャリア密度は、約100から約1000電子/ $\mu\text{m}$ とすることができる。他の違いは、小さなローブのそれぞれのSWNTが外部電極に独立に接続することである。したがって、全体コンダクタンス $G(V_g) = G_m + G_s(V_g)$ を有する独立した平行な導体としてSWNTローブを、MWNTよりも容易にモデル化することができる。上式で、 $G_m$ は金属性ナノチューブの寄与であり、 $G_s$ は、半導電性ナノチューブのゲート依存コンダクタンスである。

## 【0048】

図11および12を参照する。半導電性SWNTと金属性SWNTの混合物を含むSWNTローブにストレスを加え、同時にこのSWNT束をゲートすることによって、金属性SWNTの選択破壊においてこの半導体のキャリアは枯渇する。最初のSWNT束602および606は、金属性SWNTと半導電性SWNTの両方を含み、細線化されたSWNT束604および608は、はるかに高い割合の半導電性SWNTを含む。同様に、SWNTに対するものと同様の方法を使用してシェルのキャリアの枯渇させることによって、MWNTの半導電性ナノチューブ・シェルを効果的に絶縁することができる。したがって、MWNTの破壊を制御して、所望の特性（例えば金属性または半導電性）を得ることができる。複合ナノチューブの選択破壊は、金属性および半導電性ナノチューブのゲート電圧に対する相対的な依存性によって説明することができる。金属性ナノチューブのコンダクタンスは、ゲート電圧に対する依存性をほとんど示さないが、半導電性ナノチューブのコンダクタンスはゲート電圧に対して強い依存性を示す。

## 【0049】

したがって図11および12に示すように、正のゲート電圧ではSWNTのコンダクタンスはゼロに近づき、負のゲート電圧では、キャリアが追加されるにつれてコンダクタンスは増大する。図11および12は、2本の小さなSWNTローブの制御された破壊の前後の $G(V_g)$ を示す。これらの乱されていないサンプルのコンダクタンスは、MWNTの場合とよく似た方法でゲート電極によって部分的に変調することができる。ローブの金属性SWNTが破壊されると、その下のコンダクタンス $G_m$ はゼロまで低下する。対照的に、変調の程度 $G_s$ は変化しない。この測定は、破壊プロセスの間に半導電性SWNTのキャリアを枯渇させることによって、半導電性SWNTを損傷から効果的に保護することができることを示している。この結果は、1本のローブの異なるSWNT間に電子的相互作用がほとんどないことを示唆している。 $G(V_g)$ の温度依存性の変化を測定することによってこの相互作用の問題に対処することができ、もしあるとすれば、このような相互作用がどんなエネルギー範囲で重要となるかを決定することができる。

## 【0050】

半導電性SWNTは影響を受けないので、金属性SWNTの寄与に従って $G(V_g)$ 曲線は厳格に下方へシフトする。図13を参照する。数百のSWNTを含む非常に大きなローブであっても、これらのサンプルを効果的にFETに変換することができる。しかしこの場合、 $G_m$ の漸減はゼロに達する前に停止する。おそらくこれは、ローブのコアの金属性SWNTが半導電性SWNTによって覆われているためである。これらの弱く結合した金属性SWNTの破壊にはより高い電圧が必要となり、周囲のいくつかの半導電性SWNTが犠牲となる可能性がある。その結果、多くの半導電性チャネルおよび $G_s > 10 \mu\text{s}$ の

大きな初期変調を有するロープだけが、 $G_s \sim 1 \mu s$ のFETになることができる。

#### 【0051】

MWNTおよびSWNTの相互作用の研究に有用であるほかに、この制御された破壊技法は、ナノチューブ・ベースの電子デバイスの製造に極めて有用である。現在まで、SWNT FETは個別に製造されている。一般に、非常に低い表面被覆率のため、せいぜい1本のSWNTでしかこの密度でソース/ドレイン電極が接続されず、ほとんどの潜在的な回路は接続されないまま残り、そのいくつかは金属性SWNTを組み込み、その他は半導電性SWNTを有する。

#### 【0052】

この技法が、SWNT特性の初期評価に有用であることは証明されたが、実用的な応用には、平行して多くのデバイスの信頼性の高い生成が必要である。高密度にパックされたFETを達成するには、所望の全ての位置を相互接続するため、例えば、純粋に半導電性のSWNTが十分な密度で必要である。ナノチューブは、化学蒸着による*in-situ*成長、*ex-situ*で成長させ、付着させるなど、既知の技法によって提供することができる。高い表面密度では、WNT特性の可変性のために、半導電性チャンネルとして役立たない金属性チューブによって支配された複数のSWNTおよびSWNTロープのほうが好ましい。現在、純粋に半導電性のSWNTを合成する方法も、SWNT混合物から半導電性SWNTを分離する方法も知られていない。

#### 【0053】

図15を参照する。この図は、標準のリソグラフィを使用して製造した独立にアドレス可能なSWNT FETの小さなアレイを示す。金属パッド（例えば701）のアレイが提供されており、それぞれのパッドは、ソース704、ドレイン706またはゲート電極702を含む。これらのパッドの基板は任意の絶縁材料とすることができるが、シリカ・ベースの基板であることが好ましい。この基板と金属パッドの組合せを、ナノチューブ用基板と呼ぶ。それぞれのFETは、ソース、ドレイン、ゲート、およびソースとドレインを接続する少なくとも1本のナノチューブを含む。ナノチューブは、それぞれのソースを対応するドレインに接続するように形成される。次に図16を参照する。ゲート酸化物708がゲート702を電極（704、706）から分離している。SWNTの密度は、少なくとも1本のロープ（例えば710）がそれぞれの電極セットを短絡し、一方でデバイス間の不要な接続が最小化されるように調整することができる。ナノチューブの密度は厚さを持たない、例えば単層または被覆率100%未満であることが好ましい。いくつかの結果によれば、少なくとも1本のナノチューブによってそれぞれのソースドレイン対を接続するのには1パーセントよりも小さい密度で十分だが、基板の約1/10パーセントのという低い密度でも、アレイのそれぞれのソースドレイン対の接続を提供することができる。ソース電極とドレイン電極の間のロープ（例えば710）は、金属性ナノチューブを選択的に破壊することによってFETに変換される。一方、迷走ナノチューブは完全な破壊によって完全に除去される。

#### 【0054】

これらのロープは当初、それらの金属性構成要素のため、スイッチングをほとんどまたは全く示さないが、図14に示すように、良好なFET特性を有する最終的なデバイスが高い信頼性で達成することができる。いくつかの結果によれば、無秩序な出発材料から90%を超える確実性でSWNT FETを生成することができる。図14は、1本または数本のSWNTロープが組み込まれた32のデバイスについての結果をまとめたものである。変性前（例えば610）では、ロープ・サイズの分布および接触効果のため、個々のロープのコンダクタンスは広範囲にわたり、ゲートによって実質的に極めて少ないデバイスしか枯渇させることができない。

#### 【0055】

金属性SWNTを破壊すると、それぞれのロープのコンダクタンスは減少し、残りのチャンネルは半導電性だけになって、キャリアを完全に枯渇させることができる。結果として生じるデバイスは、主として接触抵抗によって制限された適度なFET特性を有する。接触

抵抗については別個に取り組まれている。複数の小さなSWNT束は、化学気相成長によって生成させることができ、大きな束で遭遇する困難を軽減することができ、優れた導電率およびスイッチング比を有するFETが得られる。

【0056】

本願は、特定のカーボン・ナノチューブ系を焦点に置いたけれども、同じ原理を、さまざまな分子エレクトロニクス系に広く適用することができる。一般に、分子デバイス・アレイは、外部電気手段を使用した設計によって、ナノメートル・スケールでの実際の制御を必要とすることなく生成することができる。自由裁量の変更によって、ランダム混合物から有用な電子素子を画定することができる。この解決策を、カーボン・ナノチューブに固有の変動の問題の解決に適用したが、本明細書の開示を考慮した当業者ならば、他の分子の混合物を使用して同様の結果を達成することができよう。

【0057】

電気破壊を使用してカーボン・ナノチューブおよびナノチューブ回路を製作するシステムおよび方法の実施形態を説明してきたが、当業者が以上の教示を考慮すれば修正および変形を実施することができることに留意されたい。したがって、開示した発明の特定の実施形態に、添付の請求項によって定義される本発明の範囲および趣旨に含まれる変更を加えることができることを理解されたい。したがって、特許法が求める詳細および特殊性とともに本発明を説明したが、特許証によって権利を主張し、保護を求める内容は添付の請求項に記載されている。

【図面の簡単な説明】

【図1】

ナノチューブを示す図である。

【図2】

ナノチューブを構成する六角環を示す図である。

【図3】

ナノチューブを構成する六角環を示す図である。

【図4】

多壁ナノチューブを示す図である。

【図5】

単壁ナノチューブ・ローブを示す図である。

【図6】

時間的に一定の電圧での多壁ナノチューブの部分的な電気破壊を示すグラフである。

【図7】

破壊の各段階での多壁ナノチューブの最外殻の電荷特性に起因する、半導体的振舞いと金属的振舞いとの間の低バイアス・コンダクタンスの交替を示すグラフである。

【図8】

多壁ナノチューブから最後の金属性シェルを取り除いた後に残った半導電性シェルのコンダクタンスを示すグラフである。

【図9】

シェル番号、直径、相対バンド・ギャップ・エネルギーの関係を示す表である。

【図10】

多壁ナノチューブのそれぞれのシェルの電圧に対する電流（I）を示すグラフである。

【図11】

分子性導体（ナノチューブ）のランダム混合物から半導電性電界効果トランジスタへの移行を示す図である。

【図12】

分子性導体（ナノチューブ）のランダム混合物から半導電性電界効果トランジスタへの移行を示す図である。

【図13】

分子性導体（ナノチューブ）のランダム混合物から半導電性電界効果トランジスタへの移

20

30

40

50

行を示す図である。

【図 1 4】

分子性導体（ナノチューブ）のランダム混合物から半導電性電界効果トランジスタへの移行を示す図である。

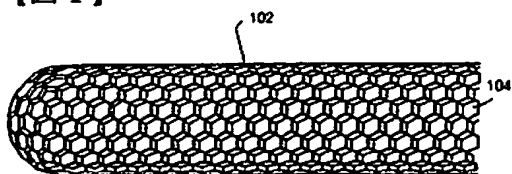
【図 1 5】

電極アレイを示す図である。

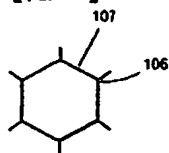
【図 1 6】

ソース、ドレインおよびゲートを含む単壁ナノチューブ・ロープ・ベースの電界効果トランジスタを示す図である。

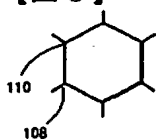
【図 1】



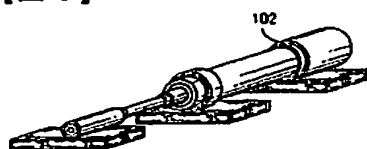
【図 2】



【図 3】



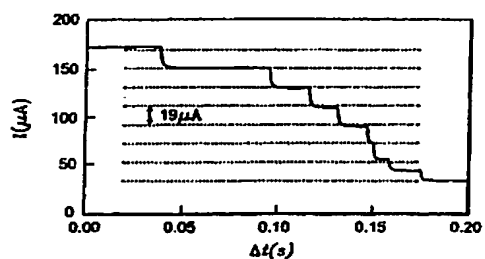
【図 4】



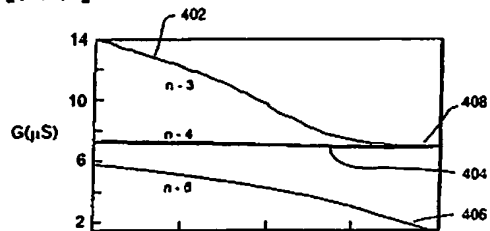
【図 5】



【図 6】



【図 7】



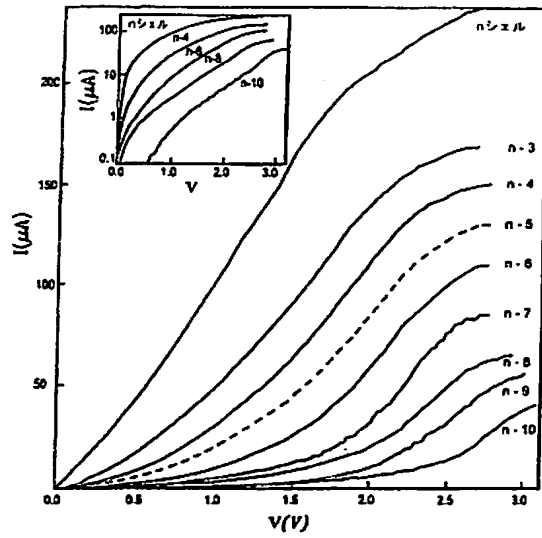
【図 8】



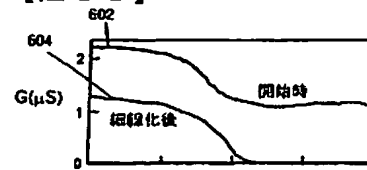
【図 9】

項目	単位	値
ゲート電圧	V	10
ドレイン電圧	V	10
ソース電圧	V	0
ゲート幅	μm	10
ドレイン幅	μm	10
ソース幅	μm	10
ゲート厚	nm	10
ドレイン厚	nm	10
ソース厚	nm	10
ゲート材料		SiO <sub>2</sub>
ドレイン材料		Si
ソース材料		Si

【図 10】



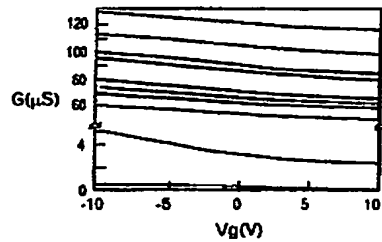
【図 11】



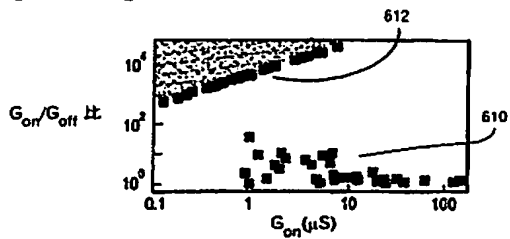
【図 12】



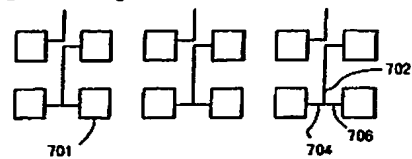
【図 13】



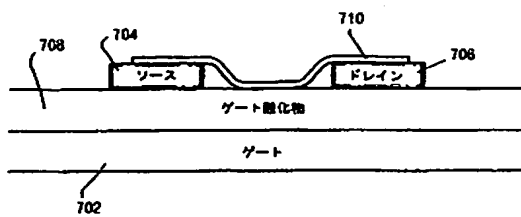
【図 14】



【図 15】



【図 16】



## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
11 July 2002 (11.07.2002)

PCT

(18) International Publication Number  
WO 02/054505 A2(51) International Patent Classification:  
51/00

H01L 51/20

(74) Agent: BLURT, Rogers, Jones, (HM United Kingdom) and  
Intellectual Property Law, Hovey Park, Winchester,  
Hampshire SO21 2JN (GB)

(11) International Application Number: PCT/GB01/05715

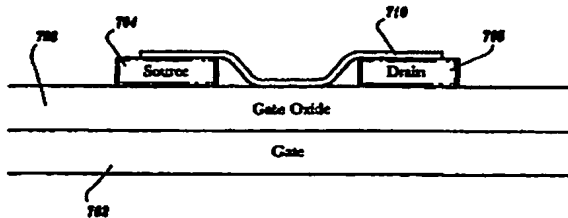
(12) International Filing Date:  
21 December 2001 (21.12.2001)

(75) Filing Language: English

(76) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
09/753,342 J January 2001 (01.01.2001) US(71) Applicant: INTERNATIONAL BUSINESS MA-  
CHINES CORPORATION (USA); New Orchard  
Road, Armonk, NY 10504 (US)(71) Applicant (for GB only): IBM UNITED KINGDOM  
LIMITED (GB); PO Box 41, North Harwood,  
Portsmouth, Hampshire PO5 3AJ (GB)(72) Inventor: AYDURE, Phoenix, 1573 Montclair  
Drive, Yorktown Heights, NY 10598 (US); COLLINS,  
Philip, 99 Pitts Place #2, Orling, NY 10562 (US);  
MARTEL, Richard, 321 Ringgold Street, Poughkeepsie, NY  
10566 (US)(81) Designated States (national): AR, AU, AT, AM, AE, AL,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CZ, DE,  
DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, FR, GB, GR, GT,  
GU, HK, HN, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, KP, KZ, LT, LU,  
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, NI,  
NL, NO, PA, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,  
SI, SK, SL, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA,  
ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GB, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
European patent (AM, AZ, BY, KZ, KZ, MD, NI, TT, TM),  
European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,  
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI patent  
(BF, BJ, CI, CM, GN, GV, GU, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).Published:  
— without international search report and as he published  
upon receipt of that report  
— search to electronic form (except for this front page) and  
available upon request from the International BureauFor two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-  
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-  
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(84) Title: SYSTEM AND METHOD FOR ELECTRICALLY INDUCED BREAKDOWN OF NANOSTRUCTURES

(57) Abstract: A method is provided for forming a device. The method provides an ion beam source including a source of elec-  
trode, a data electrode, and a gate electrode. The method provides carbon nanotube bundles including metallic and semiconducting  
components in contact with the substrate. The method applies a voltage to the gate electrode to deplete the workfunctioning  
components of carriers, applies an electrical current through the nanotubes. Once a source electrode is a data electrode, and  
breaks at least one another component nanotube to form a field effect transistor. The carbon nanotube bundle can be a single-walled  
nanotube or a single-walled nanotube rope.

WO 02/054505 A2

WO 02/054505

PCT/GB98/05715

1

**SYSTEM AND METHOD FOR ELECTRICALLY INDUCED  
BREAKDOWN OF NANOSTRUCTURES**

**BACKGROUND OF THE INVENTION****Field of the Invention**

The present invention relates to nanostructures, and more particularly to a system and method of electrically induced breakdown of nanostructures.

**Description of Related Art**

In the field of molecular nanoelectronics, few materials show as much promise as nanotubes, and in particular carbon nanotubes, which comprise hollow cylinders of graphite, angstroms in diameter. Nanotubes can be made into tiny electronic devices such as diodes and transistors, depending on the nanotube's electrical characteristics. Nanotubes are unique for their size, shape, and physical properties. Structurally a carbon nanotube resembles a hexagonal lattice of carbon rolled into a cylinder.

Besides exhibiting intriguing quantum behaviors at low temperature, carbon nanotubes exhibit at least two important characteristics: a nanotube can be either metallic or semiconductor depending on its chirality (i.e., conformational geometry). Metallic nanotubes can carry extremely large current densities with constant resistivity. Semiconducting nanotubes can be electrically switched on and off as field-effect transistors (FETs). The two types may be covalently joined (sharing electrons). These characteristics point to nanotubes as excellent materials for making nanometer-sized semiconductor circuits.

Current methods of studying nanotubes rely on the random formation of both metallic and semiconducting nanotubes. There is no known method for reliably preparing a nanotube having particular characteristics, much less for preparing nanotubes to exhibit functional behavior such as transistors, diodes, etc. Nor are there known methods of nanotube separation by selective synthesis or post-synthesis which have proven to have any measurable level of success. Heretofore, nanotubes must have either been individually separated from mixtures of metallic and semiconducting nanotubes or randomly placed over an electrode to be studied. However, there is no observable consistency in such methods.

WO 02/045505

PCT/GB01/05715

2

This lack of control, compounded by nanotubes' tendency to bundle together, has hindered the study of nanotube physics and is seen as a primary roadblock in the nanotube development including nanotube-based electronic technology. Therefore, a need exists for a system and method of preparing nanotubes having desired characteristics.

## SUMMARY OF THE INVENTION

Accordingly, the invention provides a method for forming a device comprising the steps of, providing a substrate, providing a plurality of nanotubes in contact with the substrate, and selectively breaking a nanotube using an electrical current. Preferably the method further comprises the step of depleting a semiconducting nanotube of carriers using an electric current.

Preferably depleting a semiconducting nanotube of a plurality of carriers further comprises the step of applying a voltage to a gate electrode on the substrate. Preferably the method comprises the step of applying the electrical current through the nanotube from a source electrode to a drain electrode.

Preferably, the plurality of nanotubes are multi-walled nanotubes including metallic and semiconducting nanotubes. Preferably the method comprises the steps of selectively breaking includes breaking an outer metallic nanotube.

Preferably the plurality of nanotubes are single-walled nanotube ropes including metallic and semiconducting nanotubes, wherein the step of breaking includes breaking at least one metallic nanotube.

Preferably the nanotubes are provided at a density between a monolayer and about 1/10th of one percent coverage.

Preferably the substrate is an insulator and includes an array of metallic pads.

Preferably the substrate is silica based and includes the array of metallic pads.

Preferably each pad includes one of a source electrode, a drain electrode, and a gate electrode.



WO 02/054505

PCT/GB01/05715

Preferably providing a substrate is accomplished using lithography to form an array of pads, each pad including a corresponding electrode, on an insulating substrate.

5 Preferably the nanotubes are carbon nanotubes.

Preferably the method further comprises the step of breaking a plurality of stray nanotubes.

10 According to another aspect, the invention provides a method of modifying at least one characteristic of a nanotube, comprising the steps of providing a mixture of nanotubes, and applying a current to the mixture, inducing the selective breakdown of the nanotube mixture. Preferably the method further comprises removing carriers from a  
15 semiconducting nanotube.

Preferably the current selectively breaks metallic nanotubes. Preferably the power applied to the mixture is about 500W.

20 Preferably the nanotube is one of a multi-walled nanotube and a single-walled nanotube rope.

Preferably the characteristic is one of diameter, density, and conductance.  
25

Preferably the mixture comprises metallic and semiconducting nanotubes.

30 Preferably the current density is greater than  $10^3$  A/cm<sup>2</sup>.

According to another aspect, the present invention provides a method for forming a device providing an insulating substrate comprising a source electrode, a drain electrode, and a gate electrode, providing carbon nanotube bundles including metallic and semiconducting component nanotubes  
35 in contact with the substrate, wherein the nanotubes are provided at a density of about one percent coverage, further comprising applying a voltage to the gate electrode to deplete the semiconducting component nanotubes of carriers, applying an electrical current through the nanotube, from a source electrode to a drain electrode, and breaks at  
40 least one metallic component nanotube to form a field effect transistor.

WO 02/04505

PCT/GB01/05715

Preferably the carbon nanotube bundle can be a multi-walled nanotube or a single-walled nanotube rope.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Preferred embodiments of the present invention will be described below in more detail, with reference to the accompanying drawings:

Figs. 1a, 1b, and 1c are diagrams of a nanotube and constituent hexagonal rings;

Fig. 2a is a diagram showing a multi-walled nanotube;

Fig. 2b is a diagram showing a single-walled nanotube rope;

Fig. 3 is a graph of the partial circumferential breakdown of a multi-walled nanotube at constant voltage over time;

Fig. 4a is a graph showing the low bias conductance alternatives between semiconducting and metallic behaviors due to the charging nature of the outermost shell of a multi-walled nanotube at each stage of breakdown;

Fig. 4b is a graph showing the conductance of the remaining semiconducting shells after the last metallic shell has been removed from a multi-walled nanotube;

Fig. 4c is a table showing the relationship between shell number, diameter, and the relative band gap energy;

Fig. 5 is a graph showing the current (I) versus voltage for each shell of a multi-walled nanotube;

Figs. 6a, 6b, 6c, 6d show several conversions of random mixtures of molecular conductors (nanotubes) into semiconducting field effect transistors;

Fig. 7a is a diagram showing an array of electrodes; and

Fig. 7b is a diagram of a single-walled nanotube rope based field effect transistor including a source, drain, and gate.

#### DETAILED DESCRIPTION OF PREFERRED EMBODIMENTS

According to the present invention a method of permanently modifying a multi-walled nanotube (MNT) or a single-walled nanotube (SWNT) rope or bundle is provided. A nanotube can be metallic or semiconductor depending on its chirality (i.e., conformational geometry). Both species are found in MNTs and SWNTs. A method according to the present invention uses current-induced electrical breakdown to eliminate individual nanotubes having a particular characteristic. The method is able to tailor the properties of a composite nanotube by changing the proportion of component

WO 02/054505

PCT/GB01/05715

5

nanotubes. It should be noted that while the present invention is described using carbon based nanotubes, the illustrative methods are applicable to any molecular structure in which a current can be applied selectively to particular surface areas. For example, the present invention can also be used in Boron-Nitride (BN) and metal dichalcogenide (MX<sub>2</sub>) based nanostructures.

Carbon nanotubes can withstand current densities exceeding  $10^9$  A/cm<sup>2</sup>, in part due to the strength of carbon-to-carbon bonds (e.g., the bond strength for a single C-C bond is about 347 kJ/mol). Ultimately however, at high enough currents, nanotubes will fail. For example, for a MGNF, failure occurs in air at a certain threshold power, e.g., approximately 500W, above which the rapid oxidation of the outermost carbon shell is initiated. Power is equal to current times the potential difference (i.e., voltage). Because heat induced oxidation of defect-free graphite only proceeds at extremely high temperatures, e.g., >2000°C, the primary factor in the breakdown initiation according to the present invention is current-induced defect formation, with self-heating being a secondary effect.

Referring to Fig. 1a, a nanotube 102 includes a hexagonal lattice of carbon or other molecules. In the case of carbon, a ring 104 can be built including six carbons covalently bonded to one another. Fig. 1b shows an individual carbon ring, each intersection 106 indicates an individual carbon atom, bonds are also indicated as 107. An alternative structure is a boron-nitride ring, one form is shown in Fig. 1c. The boron-nitride ring may include three boron atoms, e.g., 110, bonded to three nitrogen atoms, e.g., 108, in an alternating pattern.

By taking advantage of the current-induced defect formation, a method according to the present invention selectively breaks current-carrying nanotubes without affecting parallel nanotubes in cases where the parallel nanotubes carry little or no current. For example, MGNFs as shown in Fig. 2a, favor the outermost shell 102 because it is in direct contact with external electrodes (e.g., a source and a drain). This distribution can leave the innermost shells carrying little or no current, which protects them during current-induced oxidation. In a SGNF rope, shown in Fig. 2b, individual nanotubes (e.g., 102) are arranged in parallel. The distribution of current through a SGNF rope is more uniform than through a MGNF because the individual nanotubes of a SGNF rope can be simultaneously in good contact with the external electrodes.

WO 02/054505

PCT/GB01/05715

6

Generally there is no reason for a current to favor some SWNTs over others, however, according to an embodiment of the present invention, an electrostatically coupled gate electrode can selectively deplete the component semiconducting nanotubes of their carriers. In other words, for a SWNT or MWNT which spans a source electrode and a drain electrode, by applying a voltage to a corresponding gate electrode, carriers can be depleted from the component semiconducting nanotubes. Once depleted, the semiconducting nanotubes are protected from damage, and high current densities applied to the SWNT or MWNT by the source electrode can be used to initiate oxidation of the component metallic nanotubes. Thus, these methods can protect semiconducting nanotubes within a SWNT rope as well as an outer semiconducting MWNT shell. The removal of carbon nanotubes from these composite conductors can be observed both electrically and through microscopy. Electrically, the breakdown of a single carbon nanotube results in a partial conductance drop, typically completed in a few milliseconds. When stressed at sufficiently high bias, multiple independent drops occur as one carbon shell after another is broken. The electronics used in the breakdown are capable of controlling the number of nanotubes broken. Upon sensing a drop in current, e.g., about 19 nA, the electronics are able to stop the breakdown process, thereby controlling the exhibited characteristics.

Referring to Fig. 3, the partial electrical breakdown of a MWNT at constant voltage stress proceeds in a series of discrete steps corresponding to the loss of eight individual layers of the MWNT. These results were obtained at a power of about 450 W, and a potential difference of about 7 volts. The regular breakdown in current of about 19 nA per shell can also be seen in Fig. 3. A decrease in radius of a partially broken MWNT is equal to the intershell spacing (0.34 nm) times the number of completed breakdown steps. A similar thinning can be accomplished with a SWNT bundle with metallic SWNTs being selectively broken leaving only the semiconducting SWNTs.

The breakdown is aided by the sensitivity of nanotubes to external stresses, since relatively small electric fields and currents can affect individual molecules. For example, a semiconducting nanotube 1 nm in diameter can be electrostatically depleted of electrical carriers by a gate electrode hundreds of nanometers away. The current density (sufficient to affect nanotube breakdown) acts as a catalyst, initiating a chemical reaction between the nanotube and surrounding gases. For example, for a carbon nanotube in air, the reaction can be written as: C (nanotube) + O<sub>2</sub> (gas) → CO<sub>2</sub> (gas).

WO 02/054505

PCT/GB01/05715

7

The present invention also contemplates other environments, wherein nondestructive current-assisted reactions can chemically modify particular nanotubes. The resulting devices could incorporate both electrical switching and chemical sensitivity. For example, using a nanotube's sensitivity to various gases, chemical modification can be used in the context of a chemical nanosensor, where a change in the conductivity of a nanosensor (nanotube) signals the presence of a particular gas.

The controlled destruction of nanotubes allows for the separation of semiconducting SWNTs from mixtures of SWNTs (including metallic and semiconducting SWNTs) and the preparation of nanotube-based field effect transistors (FETs). It should also be noted that, the methods disclosed herein can be used to prepare transistors (e.g., a FET), diodes, and resistors, depending on the characteristics of the nanotubes and the design of the substrate.

Fundamentally, the process can facilitate the study of the complex electronic structures and transport properties of MWNTs and SWNT ropes. By removing the stress (current) at the occurrence of individual conductance steps, these composite nanowires may be re-characterized upon the loss of each constituent conductor (nanotube). Characterization refers to, for example, the conductance properties of a MWNT or SWNT rope from one stage in the breakdown process to another. Multiple complementary transport measurements can, for example, probe deeper and deeper into the inner shells of a MWNT, allowing for the characterization, as well as a direct comparison, of transports through each shell.

The different shells of a MWNT are presumed to alternate in a random fashion between metallic and semiconducting. This can be directly tested by using controlled breakdown followed by low bias or low temperature measurements, which probe the outermost shell of a MWNT. Following previous measurements on SWNTs, the semiconducting and metallic shells can be differentiated by measuring the conductance  $G$  as a function of gate voltage  $V_g$  using a relatively small, 10mV source-drain bias. A metallic shell is characterized by a  $G$  which is independent of  $V_g$ , or nearly so, whereas a semiconducting shell can be electrostatically depleted of carriers by the gate.

Referring to Fig. 4a, by halting the stress upon each breakdown event, a MWNT may be characterized after the loss of each constituent shell. Fig. 4a shows the low bias conductance ( $G(V_g)$ ) alternates between

WO 02/94505

PCT/GD01/05715

8

semiconducting (e.g., 402 and 406) and metallic (e.g., 404) behaviors due to the changing nature of the outermost shell at each stage of breakdown. In Fig. 4b, when the last metallic shell (n-9) has been removed, the remaining semiconducting shells can be completely depleted to give regions of zero conductance. Taking the indicated peaks in  $G(V_g)$  to correspond to conductance and valence band edges, the band gaps of different shells can be determined within a constant or proportionality. The relative widths agree with calculations based on the expected diameter dependence as shown in Fig. 4c, in which the only parameters are the initial diameter of the tube and the 0.34nm spacing between adjacent shells.

Fig. 4a shows the room temperature  $G(V_g)$  for various different layers within a MNT. Initially, the MNT has a diameter of 9.5nm, n shells, and a metallic  $G(V_g)$ . Fig. 4a shows the strong modulation in  $G(V_g)$  observed after removing three shells 403. Removing a fourth layer results in a metallic  $G(V_g)$  404, and removing the sixth shell produces another semiconducting  $G(V_g)$  406. This variation is interpreted as a signature of the alternating character of the carbon shells being removed.

The fact that  $G$  does not fall to zero for a particular semiconducting shell is due to the contribution of inner metallic shells which continue to conduct. Shells n-3 and n-4 demonstrate this; the depletion minimum of the  $G(V_g)$  curve for shell n-3 coincides with the conductance of the underlying shell n-4 408. In this case, the outer, semiconducting shell n-3 can be fully depleted by the gate, but the measured conductance includes leakage through the underlying metallic shell. Additional measurements show that this leakage is energetically frozen out in the low temperature, the low bias limit indicating that the intershell coupling is thermally activated. The gradual thinning of MNTs and SWNT ropes can be resolved using, for example, atomic force and scanning electron microscopy with a linear correspondence between the number of breakdown steps and change in apparent diameter.

Upon removing the tenth carbon shell, the MNT begins to behave like a perfect, intrinsic field-effect transistor (FET), with a region of zero conductance even at room temperature due to the complete depletion of carriers (e.g., Fig. 4b). Similar characteristics are found for individual semiconducting SWNTs, though the SWNTs used were strongly p-type and did not have symmetric  $G(V_g)$  characteristics. The complete depletion of the MNT indicates that no metallic shells remain, and this behavior persists until the fourteenth carbon shell is removed, at which time the MNT circuit opens. Based on the known intershell spacing of nearly 0.34nm, a

WD02/054565

PCT/GD0105715

9

MWNT of this diameter can have at most fourteen shells, in agreement with the shell-by-shell count.

Fig. 4b shows the gradual increase of the zero conductance region as the final semiconducting shells are removed. The width of this region is proportional to the band gap (the energy needed to break a bond) of the semiconductor, with conduction above and below the gap due to electron-like and hole-like carriers, respectively. Due to the use of high voltage pulses to break shells, some rearrangement of trapped charges occurs on an underlying SiO<sub>2</sub> substrate. To simplify the comparison among shells, the curve shown in Fig. 4b is centered near  $V_g = 0$ . A characteristic of semiconducting carbon nanotubes is that the band gap energy is inversely proportional to diameter, so that progressively smaller carbon shells exhibit larger band gaps, the width of the band gap determining the type of material (conductor, semiconductor, insulator). Using only the initial MWNT diameter and the intershell spacing, the expected ratios between band gap of the innermost shells can be calculated. As shown in Fig. 4c, these ratios agree with the experimental ratios, as defined by the conductance peaks on either side of the conductance gap and indicated in Fig. 4c.

Referring now to Fig. 5, by recharacterizing the MWNT after the loss of individual shells, the contribution of each shell to the I-V can be determined. Based on the uniform spacing of the sequence of I-Vs, each shell saturates at the same current, and that all shells contribute to conduction at moderate and high bias. The dashed line indicates the position of an I-V which was not acquired. A semilog plot of selected I-Vs indicates a tendency towards exponential I-Vs for the innermost shells due to the effective barrier between them and the external electrodes. Similar barriers likely play a role in all shells except the outermost one, and explain the nonlinearities observed in some MWNTs but not others.

Fig. 6 shows a sequence of high bias current-voltage characteristics (I-Vs), effectively re-characterizing the MWNT with  $n$ ,  $n-1$ ,  $n-2$ , etc. shells, until only a single shell remains. High bias I-Vs must be acquired in high vacuum, e.g.,  $< 10^{-11}$  bar or in an inert environment, to suppress destructive oxidation. Between each curve, the MWNT was exposed to air in order to controllably remove single carbon shells. Four-probe and two-probe measurements were periodically compared to monitor the contact resistance ( $R_c$ ) to each nanotube. The data shown here are for samples exhibiting constant  $R_c$  of a few k $\Omega$ ms throughout the series of measurements. Samples with high  $R_c$  tend to fail at the contact, as opposed

WO 02/054505

PCT/GB01/05715

10

to the shell-by-shell mechanism described herein. Each I-V shows current saturation at a steadily increasing bias, similar to that observed in individual SWNTs, but at much higher currents. The removal of each shell from the MNT appears to decrease this saturation level by a fixed amount of approximately 30 nA, in agreement with Fig. 1. This step-by-step decrease clearly indicates a high bias, that all of the MNT shells contribute to transport and saturate equally.

Besides the decrease of the current saturation value, the sequence of I-Vs in Fig. 3 also exhibits increasing nonlinearity as shells are removed. A semilog plot of selected I-Vs shows the trend from a linear I-V towards an exponential characteristic of the form  $I = A \exp(V/V_0)$ , with  $V_0 = 0.55V$ . Apparently, a tunneling barrier dominates the I-V of the innermost shells, most likely because these shells can only couple to the external electrodes through a barrier composed of many graphitic layers. For intermediate shells, not in direct contact with the electrodes, the unusual shape of the measured I-Vs can be understood qualitatively as due to a depth-dependent barrier in series with a nanotube's intrinsic, longitudinal I-V characteristic. This series barrier explains the gradual increase of the bias required to reach current saturation shown in Fig. 5. Furthermore, the transition from linear to nonlinear I-Vs observed here, and the abundance of similar nonlinear I-Vs reported in the literature suggests that transport experiments often do not directly contact the current-carrying carbon shell of a MNT, but rather contact the partial or incomplete shells typically observed by transmission electron microscopy.

Figs. 4a, 4b, 4c and 5 confirm the varying nature of MNT shells, quantitatively address the coupling between these shells, and attempt to isolate the contribution of a single shell to the overall conductance. Until now, theory and experiment have been divided over these issues. On one hand, MNTs are too complex to realistically model theoretically, and on the other hand no experiments have been able to directly probe the inner carbon shells. The powerful technique of controlled breakdown introduced here has the potential to provide new insights into the transport properties of these complex conductors. In addition, a MNT can be selectively converted between metal and semiconductors with different band gaps.

The methods described for MNTs can be applied to SWNT ropes. Although both MNTs and SWNTs are composite nanotubes, SWNTs exhibit some differences. For example, multiple SWNTs within a rope can be in contact with their potentially oxidizing environment, allowing the simultaneous



WO 02/054505

PCT/GB01/05715

11

failure of many carbon shells rather than the uniform, shell-by-shell failure observed in a MONT (e.g., Fig. 3). In addition, the SWNTs within a rope do not electrostatically shield each other as effectively as the shells of a MONT. As a result, the breakdown in a rope can be directed solely at the metallic SWNTs by depleting the semiconducting SWNTs of carriers (in this case,  $V_g$  is held at +10V during the stress to deplete the predominantly p-type SWNTs of carriers). Carrier densities in carbon based SWNTs can range from about 100 to about 1000 electrons/nm. Another difference is that each SWNT in a small rope connects independently to the external electrodes. Thus, more so than for a MONT, a rope may be modeled as independent, parallel conductors with total conductance  $G(V_g) = G_m + G_s(V_g)$ , where  $G_m$  is the contribution of the metallic nanotubes and  $G_s$  is the gate-dependent conductance of the semiconducting nanotubes.

Referring to Figs. 4a and 4b, by stressing a SWNT rope including a mixture of semiconducting and metallic SWNTs while simultaneously gating the bundle, the semiconductors are depleted of carriers in the selective breakdown of the metallic SWNTs. The initial SWNT bundles 402 and 406 include both metallic and semiconducting SWNTs, while the thinned SWNT bundles 404 and 408 include far higher proportions of semiconducting SWNTs. Likewise, semiconducting nanotube shells of MONTs can be effectively insulated by depleting the shells of carriers using similar methods as those for SWNTs. Thus the breakdown of a MONT can be controlled to yield desired characteristics (e.g., metallic or semiconducting). The selective breakdown of a composite nanotube can be explained by the relative dependencies of metallic and semiconducting nanotubes on a gate voltage. The conductance of metallic nanotubes show little dependence on gate voltages, however, the conductance of semiconducting nanotubes exhibit a strong dependence on gate voltage.

Thus, as shown in Figs. 4a and 4b, at positive gate voltages, the conductance of the SWNT approaches zero, while at negative gate voltages, the conductance increases as carriers are added. Figs. 4a and 4b depict  $G(V_g)$  for two small SWNT ropes before and after controlled breakdown respectively. The unperturbed samples have a conductance which can be partially modulated by the gate electrode, much like the case for MONTs. As the metallic SWNTs in the rope are destroyed, the underlying conductance  $G_m$  decreases to zero. In contrast, the extent of modulation  $G_s$  does not change. The measurements indicate that, by depleting the semiconducting SWNTs of carriers during the breakdown process, they can be effectively protected from damage. This result suggests little electronic interaction between different SWNTs in a rope. Measurements of changes in

WO 02/04505

PCT/GB01/05715

12

the temperature dependence of  $G(V_g)$  could address the issue of interactions and determine at what energy range, if any, such interactions become important.

3 With the semiconducting SWNTs unaffected, the  $G(V_g)$  curve is rigidly shifted downwards according to the contribution of the metallic SWNTs. Referring to Fig. 6c, even for very large ropes containing hundreds of SWNTs, these samples can be effectively converted into FETs. However, in this case the gradual decrease of  $G$ , halts before it reaches zero, 10 presumably because metallic SWNTs at the core of the rope are encased by semiconducting SWNTs. The ultimate destruction of these weakly-coupled metallic SWNTs can require higher voltages and may sacrifice some surrounding semiconducting SWNTs. As a result, a rope with many semiconducting channels and a large, initial modulation  $G_{\text{off}}$  may only 15 result in a FET with  $G_{\text{on}} \sim 1 \mu\text{S}$ .

Besides being useful for the study of SWNTs and SWNT interactions, the controlled breakdown technique is extremely valuable for the fabrication of nanotube-based electronic devices. Until now, SWNT FETs 20 have been fabricated individually. Typically, very low surface coverage has ensured that at most one SWNT connects a source and drain electrode at this density, most prospective circuits remain disconnected but some incorporate a metallic SWNT while others have a semiconducting SWNT.

While this technique has proven valuable for the initial 25 characterization of SWNT properties, practical applications will need reliable generation of many devices in parallel. Achieving densely packed FETs, for example, needs purely semiconducting SWNTs at a sufficient density to interconnect all of the desired positions. The nanotubes may be provided by known techniques, such as, in-situ growth by chemical vapor 30 deposition or grown ex-situ and deposited. High surface densities favor multiple SWNTs and SWNT ropes, which due to the variability of SWNT properties, are dominated by metallic tubes, unless as semiconducting channels. At present, no method is known to exist for the synthesis of purely semiconducting SWNTs or for the separation of semiconducting SWNTs 35 from SWNT mixtures.

Referring to Fig. 7a, showing a small array of independently addressable SWNT FETs fabricated using standard lithography. An array of 40 metallic pads (e.g., 701) is provided, each pad includes a source 704, drain 706, or gate electrode 702. The substrate for these pads can be any insulating material, preferably silica based. The combination of substrate and metallic pads is referred to as the substrate for the nanotubes. Each

WO/02/054205

PCT/GB01/05715

13

FET includes a source, a drain, a gate, and at least one nanotube connecting the source and the drain. The nanotubes are provided to connect each source to a corresponding drain. Referring now to Fig. 7b, a gate oxide 738 separates the gate 702 from the electrodes (704, 706). The SWNT density can be adjusted to ensure that at least one rope (e.g., 710) shorts every set of electrodes while minimizing the unwanted connections between devices. Preferably, the density of nanotubes has no thickness, e.g., is less than a monolayer or 100% coverage. Some results have shown that densities of less than one percent are sufficient to ensure that each source-drain pair is connected by at least one nanotube, though densities as low as about 1/10th of one percent of the substrate can also provide connectivity for each source-drain pair in an array. Ropes between source and drain electrodes (e.g., 710) are converted into FETs by selective breakdown of metallic nanotubes, while stray nanotubes were removed entirely by complete breakdown.

Although these ropes initially show little or no switching because of their metallic constituents, final devices with good FET characteristics can be reliably achieved as shown in Fig. 6d. Some results indicate that the generation of SWNT FETs can be achieved with greater than 90% certainty from a disordered starting material. Fig. 6d summarizes results for thirty-two devices incorporating one or more SWNT ropes. Before modification, e.g., 610, the conductance of individual ropes varies widely due to the distribution of rope sizes as well as contact effects, and very few devices can be substantially depleted by the gate.

Upon breaking the metallic SWNTs, the conductance of each rope is decreased but the remaining channel is solely semiconducting and can be fully depleted. The resulting devices have reasonable FET characteristics limited primarily by contact resistance, a difficulty which is being addressed separately. Multiple, small SWNT bundles can be produced by chemical vapor growth and can alleviate the difficulties encountered with large bundles and result in FETs having excellent conductivity and switching ratios.

Although this application has focused on the particular system of carbon nanotubes, the same principles may apply broadly to various molecular electronics systems. In general, arrays of molecular devices can be produced by design using external electrical means, without a need for actual control at the nanometer scale. Discretionary modification allows for the definition of useful electronic elements from a random mixture. Although this solution has been applied to solve the problem of variation inherent to carbon nanotubes, one skilled in the art would see in light of

WO 02/054505

PCT/GB01/05715

14

the present disclosure that similar results can be achieved using mixtures of other molecules.

5        Having described embodiments of a system and method for engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown, it is noted that modifications and variations can be made by persons skilled in the art in light of the above teachings. It is therefore to be understood that changes may be made in the particular embodiments of the invention disclosed which are within the scope and spirit of the invention as defined by the appended claims. Having thus described the invention with 10        the details and particularity required by the patent laws, what is claimed and desired protected by Letters Patent is set forth in the appended claims.

WO 02/054505

PCT/GB01/05715

15

CLAIMS

1. A method for forming a device comprising the steps of:  
 5 providing a substrate;  
 providing a plurality of nanotubes in contact with the substrate;  
 and  
 selectively breaking a nanotube using an electrical current.
2. The method of claim 1, wherein the substrate is an insulating  
 10 substrate.
3. The method of claim 1, further comprising the step of depleting a  
 semiconducting nanotube of a plurality of carriers.
4. The method of claim 3, wherein the step of depleting a  
 15 semiconducting nanotube of a plurality of carriers further comprises the  
 step of applying a voltage to a gate electrode on the substrate.
5. The method of claim 4, further comprising the step of applying the  
 20 electrical current through the nanotube from a source electrode to a drain  
 electrode.
6. The method of claim 1, wherein the plurality of nanotubes are  
 25 single-walled nanotube ropes or multi-walled nanotubes including metallic  
 and semiconducting nanotubes.
7. The method of claim 6, comprises the step of selectively breaking  
 includes breaking an outer metallic nanotube, or breaking at least one  
 30 metallic nanotube or breaking a plurality of stray nanotubes.
8. The method of claim 1, wherein the nanotubes are carbon nanotubes.
9. A method of modifying at least one characteristic of a nanotube  
 comprising the steps of:  
 35 providing a mixture of nanotubes; and  
 applying a current to the mixture, inducing the selective breakdown  
 of the nanotube mixture.
10. The method of claim 9, further comprising the step of removing a  
 40 plurality of carriers from a semiconducting nanotube.

WO 02/04505

PC7/GB01/05715

16

11. The method of claim 10, wherein the current selectively breaks metallic nanotubes.
12. A method for forming a device comprising the steps of:
- 5 providing an insulating substrate including a source electrode, a drain electrode, and a gate electrode;
- providing a plurality of carbon nanotube bundles including metallic and semiconducting component nanotubes in contact with the substrate, wherein the nanotubes are provided at a density of about one percent coverage;
- 10 applying a voltage to the gate electrode to deplete the semiconducting component nanotubes of a plurality of carriers;
- applying an electrical current through the nanotube, from a source electrode to a drain electrode; and
- 15 breaking at least one metallic component nanotube to form a field effect transistor.

WO 02/051905

PCT/GB01/05715

1/7

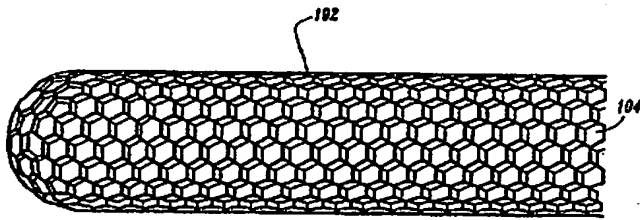


FIG. 1A

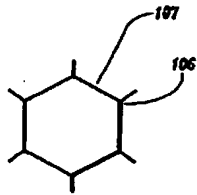


FIG. 1B

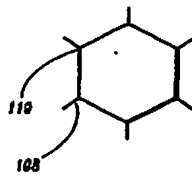


FIG. 1C

WO 02/054505

PCT/GB01/05715

2 / 7

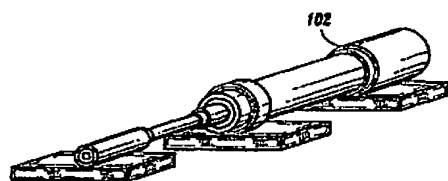


FIG. 2A

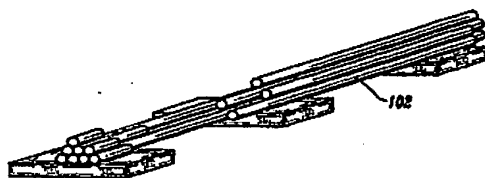


FIG. 2B



WO 02/054705

PCT/GU91A/0115

3/7

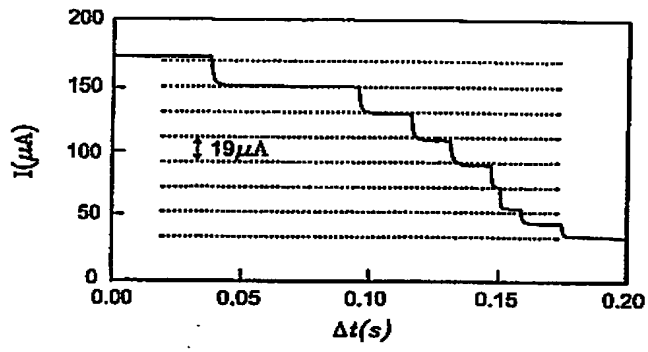


FIG. 3

WO 02/054595

PCT/GB01/05715

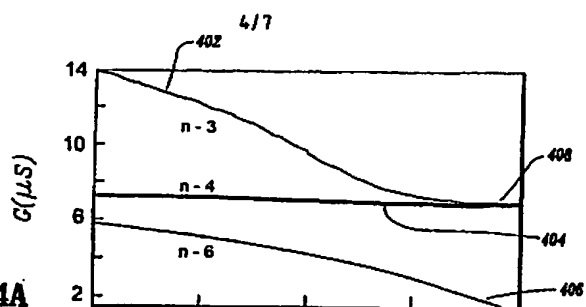


FIG. 4A

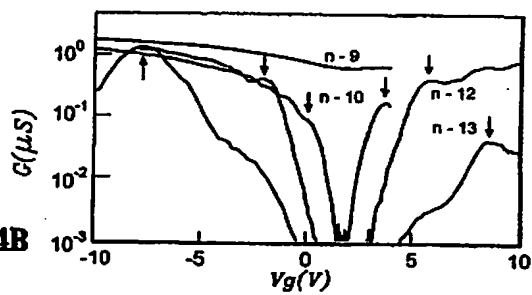


FIG. 4B

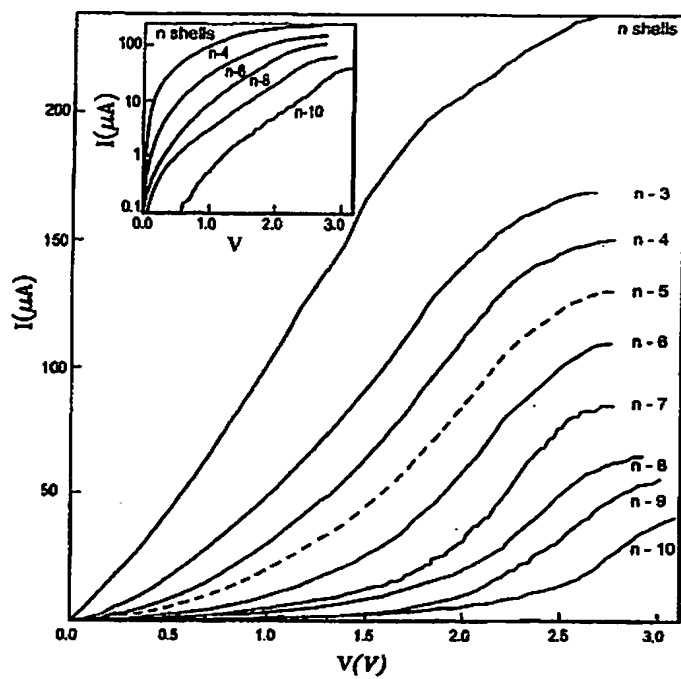
Shell #	Diameter nm	Relative Bandgap	
		calculated	measured
$\overline{n}$	8.5		
n-10	2.7	0.24	0.22
n-11	2.0	0.33	
n-12	1.3	0.49	0.48
n-13	0.7	1.00	1.00

FIG. 4C

WO 02/054905

PCT/GB01/05715

5/7

**FIG. 5**

WO 02/054505

PCT/GB01/05715

6/7

FIG. 6A

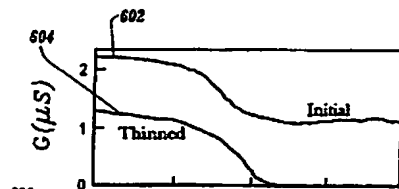


FIG. 6B

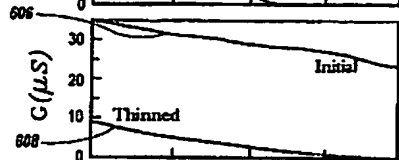


FIG. 6C

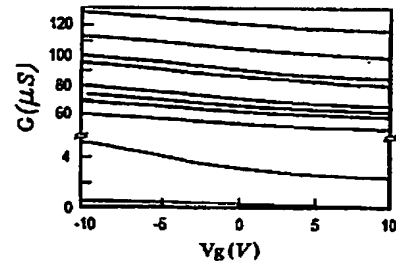
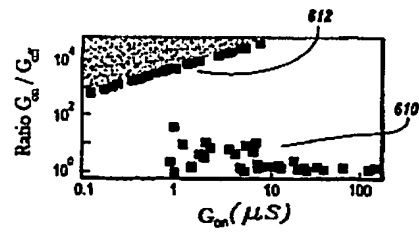


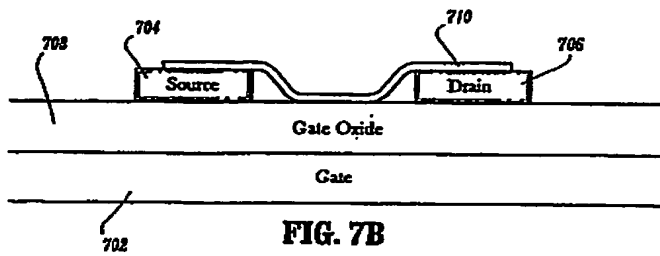
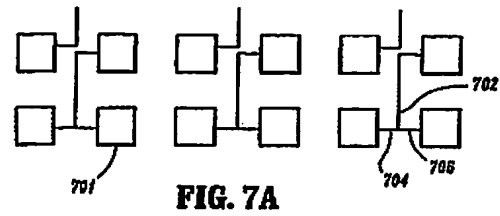
FIG. 6D



WO 02/94505

PCT/GB01/05715

1/1



## 【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

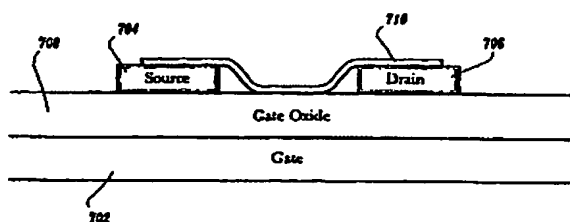
(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
11 July 2003 (11.07.2003)

PCT

(16) International Publication Number  
WO 02/054505 A3

- (51) International Patent Classification: H01L 51/20, MARTEL, Richard, 321 Kingsbl Street, Peekskill, NY 10964 (US)
- (21) International Application Number: PCT/US01/05715 (72) Agent: BLAKE, Roper, Jones, IBM United Kingdom Limited, Intellectual Property Law, Hursley Park, Winchester, Hampshire SO21 2JN (GB)
- (22) International Filing Date: 21 December 2001 (21.12.2001) (61) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, EC, EE, ES, FI, GB, GR, GU, HK, IL, IN, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LA, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (25) Filing Language: English (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), European patent (AM, AT, AZ, BY, KZ, MG, NL, NO, PL, PT, RU, SK, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW), Non-patent patent (AF, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, FI, FR, GB, GR, HU, IL, IN, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LA, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW).
- (26) Publication Language: English (71) Applicant: INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION (USA), New Orchard Road, Armonk, NY 10504 (US)
- (30) Priority Data: 09/753,845 3 January 2001 (01.01.2001) US
- (73) Applicant for US only: IBM UNITED KINGDOM LIMITED (UK), PO Box 41, North Harborne, Leicestershire LE10 3AU (GB)
- (72) Inventors: AL OUBIN, Phaedon, 1673 Monticello Drive, Tarrytown Heights, NY 10590 (US), COLLAPSE, Philip, 39 17th Place St., Cheesing, NY 10962 (US)
- Published: with international search report — strictly in electronic form (except for this first page) and available upon request from the International Bureau (Continued on next page)

(54) Title: SYSTEM AND METHOD FOR ELECTRICALLY INDUCED BREAKDOWN OF NANOSTRUCTURES



(57) Abstract: A method is provided for creating a device. The method provides an insulating substrate including a source electrode, a drain electrode, and a gate electrode. The method provides carbon nanotube bundles including metallic and semiconducting component nanotubes to contact with the substrate. The method applies a voltage to the gate electrode to deplete the semiconducting component nanotubes of carriers, applies an electrical current through the nanotubes, and/or causes a gate electrode, a gate oxide, a gate oxide at least one metallic component nanotube to form a field effect transistor. The carbon nanotube bundle can be a multi-walled nanotube or a single-walled nanotube core.

WO 02/054505 A3

(23) Date of publication of the international search report: 14 November 1992

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. Search Application No. PCT/GB 01/05715
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 HO1L51/20 HO1L51/30		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Classification system searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 HO1L		
Documentation searched other than invention documentation is the extent that such documents are extracted in the fields searched		
A search has been conducted during the international search phase of date base and where practical, search terms used EPO-Internal, INSPEC, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Character of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claims
A	DE 199 16 351 A (LG SEMICON CO LTD) 23 December 1999 (1999-12-23) the whole document	1, 12
A	HYLDGAARD P ET AL: "ROBUST NANOSIZED TRANSISTOR EFFECT IN FULLERENE-TUBE HETEROSTRUCTURE" SOLID STATE COMMUNICATIONS, OXFORD, GB, vol. 10, no. 116, 2000, pages 569-573, XP001068289 ISSN: 0038-1098 the whole document	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of page C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed as annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another claim or other related material (see item C-III) "C" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" late document published after the international filing date in priority date and not in conflict with the application but cited to substantiate the principle or theory underlying the invention "R" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step unless the document is taken into account "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step unless the document is considered with one or more other cited documents, each combination being considered to a person skilled in the art "D" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 7 August 2002		Date of mailing of the international search report 14/08/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P O Box 2955, 6000 Leuven 2 BE - 2280 Leuven Tel: +32-3-235 9474 Fax: +32-3-235 9475		Authorizing officer Königstein, C

Form PCT/ISA/210 (second sheet) July 2002



INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. Patent Application No. PCT/GB 01/05715
C. Contributing DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Character of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	TAN S J ET AL: "ROOM-TEMPERATURE TRANSISTOR BASED ON A SINGLE CARBON NANOTUBE" NATURE, MACMILLAN JOURNALS LTD. LONDON, GB, vol. 393, May 1998 (1998-05), pages 49-52, XP002929421 ISSN: 0028-0836 the whole document _____	

Form PCT/ISAR/68 last amended at second draft (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members				Int. Serial Application No. PC1/GB 01/05715	
Parent document used in search report		Publication date	Parent family member(s)		Publication date
DE 19916351	A	23-12-1999	DE 19916351 A1		23-12-1999
			JP 3024973 B2		27-03-2000
			JP 2000031465 A		28-01-2000
			US 2002020841 A1		21-02-2002

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(CH,QM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,OW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,QM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PH,PL,P T,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 アバウリス、フィードン

アメリカ合衆国 1 0 5 9 8 ニューヨーク州ヨークタウン・ハイツ モーニングビュー・ドライブ  
1 6 7 3

(72)発明者 コリンズ、フィリップ

アメリカ合衆国 1 0 5 6 2 ニューヨーク州オシニング エリス・ブレース 3 9 ナンバー 2

(72)発明者 マーテル、リチャード

アメリカ合衆国 1 0 5 6 6 ニューヨーク州ピークスキル リングゴールド・ストリート 3 2 1

Fターム(参考) 5F110 AA30 DD01 GG01 GG58